

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2001 年 6 月 14 日 (14.06.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/42218 A1(51) 国際特許分類: C07D 215/04,
401/14, 401/06, 455/04, C09K 11/06

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/08790

(22) 国際出願日: 2000 年 12 月 13 日 (13.12.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願平 11-353703
1999 年 12 月 13 日 (13.12.1999) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社
豊田中央研究所 (KABUSHIKI KAISHA TOYOTA
CHUO KENKYUSHO) [JP/JP]; 〒480-1192 愛知県愛
知郡長久手町大字長湫字横道 41 番地の 1 Aichi (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 毛利 誠

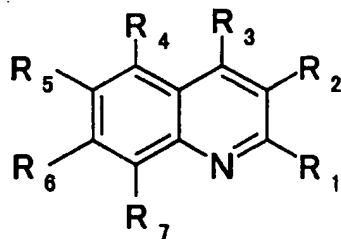
(MOURI, Makoto) [JP/JP]. 竹内久人 (TAKEUCHI,
Hisato) [JP/JP]. 田中洋充 (TANAKA, Hiromitsu)
[JP/JP]. 森 朋彦 (MORI, Tomohiko) [JP/JP]. 石井
昌彦 (ISHII, Masahiko) [JP/JP]. 野田浩司 (NODA,
Koji) [JP/JP]. 時任静士 (TOKITO, Shizuo) [JP/JP]; 〒
480-1192 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 41
番地の 1 株式会社 豊田中央研究所内 Aichi (JP).(74) 代理人: 吉田研二, 外 (YOSHIDA, Kenji et al.); 〒
180-0004 東京都武蔵野市吉祥寺本町 1 丁目 34 番 12 号
Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): JP, US.

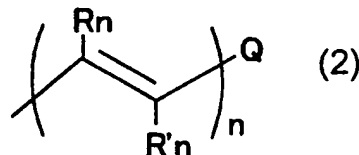
添付公開書類:
— 国際調査報告書2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: QUINOLINE DERIVATIVES AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICES

(54) 発明の名称: キノリン誘導体化合物及び有機電界発光素子



(1)



(2)

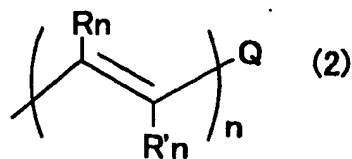
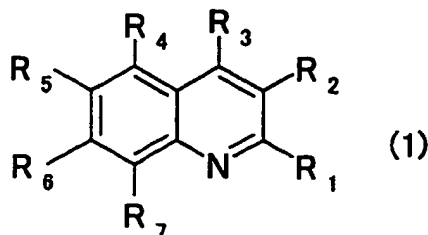
(57) Abstract: Quinoline derivatives represented by formula (1) wherein two or more of substituents R_1 to R_7 are each a group of formula (2). It is preferable that among the substituents R_1 to R_7 , at least one of the substituents other than those of general formula (2) be an electron-withdrawing group. In general formula (2), Q is a carbo- or hetero- aryl group; at least one of the substituents R_Q on the group Q is preferably an electron-donating group; and the number (n) of double bonds is preferably 1 to 3. Use of such derivatives in an organic EL device provided with a layer of an organic compound and two electrodes sandwiching the layer as the organic compound gives devices emitting yellow to red light with high brightness and high efficiency. Further, doping a hole transport layer with such derivatives realizes organic EL devices capable of emitting lights of resultant colors (e.g., white) composed of lights from light-emitting and hole transport layers.

[続葉有]



(57) 要約:

下記一般式(1)で示されるキノリン誘導体化合物で示され、該式(1)中の置換基 $R_1 \sim R_7$ の内2以上が下記式(2)で表される構造とする有機化合物である。式(1)の $R_1 \sim R_7$ のうち、式(2)以外の置換基は、少なくともその一つは電子吸引性基とすることがより好適である。式(2)のQは炭素又はヘテロ原子を有する芳香族基で、該Qの置換基 R_Q は少なくとも一つを電子供与性基とすることがより好適である。式(2)の二重結合の数 n は1~3とすることがより好適である。2つの電極間に有機化合物層を備える有機EL素子の該有機化合物層にこの有機化合物を用いれば黄色~赤色で高輝度・高効率に発光する素子が得られる。また、正孔輸送層にこのキノリン誘導体化合物をドープすることで、発光層からの光と正孔輸送層からの光の合成色(例えば白)を発光可能な有機EL素子を実現できる。



明 細 書

キノリン誘導体化合物及び有機電界発光素子

〔技術分野〕

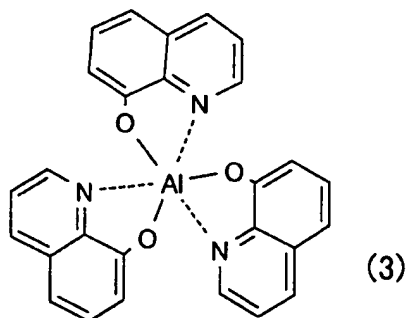
この発明は、有機電界発光素子（以下、有機EL素子という）の発光材料やその他電子デバイス材料等の発光材料として有用な有機化合物、及びこれを用いた素子に関する。

〔背景技術〕

有機EL素子は、透明ガラス基板上に、透明第1電極（例えばITO）と、強い蛍光をもつ有機化合物を含む有機化合物層と、金属（例えばMg）の第2電極とが順に積層されて構成されている。

有機層は例えば正孔輸送機能分子層と発光機能分子層と電子輸送機能分子層とが順に積層された3層構造を備え、対の電極へ電界を印加することにより発光する。すなわち、第1電極から正孔を、第2電極から電子を注入すると、注入された正孔と電子は上記有機層の正孔輸送機能分子層と発光機能分子層および電子輸送機能分子層内を移動して衝突、再結合を起こして消滅する。この再結合により発生したエネルギーは発光性分子が励起状態を生成するのに使われ、これにより有機EL素子が蛍光を発する。

このような有機EL素子において、キノリン環を備える発光材料としては、下記化学式（3）



に示すアルミニウムキノリノール錯体（Alq₃）が良く知られている。この化

化合物は、キノリン環に水酸基を置換してアルミニウムとの錯体を形成して得られ、緑色の発光を示す。

また、有機EL素子の赤色発光材料としては、特開平7-288184号公報に示されるようなフタロシアニン誘導体や、特開平9-296166号公報に示されるようなポルフィリン誘導体などが知られている。

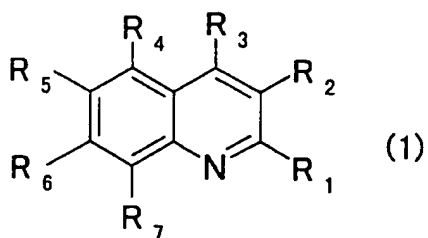
上記A1q3に代表される現在知られているキノリン環を含んだ発光材料は、いずれも分子内の共役系が短く、青色～緑色の発光機能しか得られていない。カラー有機EL素子を実現するには、他の黄色～赤色についても特性良く発光する化合物を得ることが必要となる。

一方で、上述のフタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体は、赤色の発光機能を備えるが、輝度及び耐久性の点で不十分であり有機EL素子などの用途において、要求される性能を全て満たしていない。

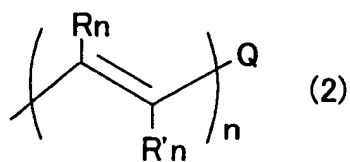
本発明は、上記課題を解決するためになされ、優れた安定性や発光輝度特性などを備え、黄色～赤色の発光機能を備えた新規な有機化合物の提供及びこの有機化合物を用いた有機EL素子の提供を目的とする。

[発明の開示]

この発明は、下記一般式(1)



で示されるキノリン誘導体化合物であって、該式(1)中の置換基 $R_1 \sim R_7$ の内、少なくとも2以上が、下記式(2)



で表される構造を備えることを特徴とする（ここで、式（２）のQは任意の特性基を表す）。

この新規な有機化合物は、キノリン環（式（１））の置換基として、二重結合を構造式内に含んだ置換基（式（２））が２以上導入されている。このため分子全体として共役系が長くつながった構造を備え、化合物の励起状態と基底状態とのエネルギー差が小さく黄色～赤色の発光機能を得ることができる。

本発明の他の特徴は、上記式（１）で表される有機化合物において、置換基 $R_1 \sim R_7$ のうち、前記式（２）で示される置換基以外の置換基の少なくとも一つが、電子吸引性の置換基であることである。

電子吸引性の置換基をキノリン環の置換基として導入することで、化合物の蛍光量子収率が高まり、結果として、より高輝度・高効率発光の可能な発光材料が得られる。

本発明の別の特徴は、上記有機化合物において、前記式（２）のQが、炭素又はヘテロ原子を環の骨格内に有する芳香族基であり、該芳香族基Qの置換基 R_o の内、少なくとも一つが電子供与性の置換基であることである。

Qとして安定な芳香族基を用いれば、化学式（２）の二重結合の反応を防止でき、化合物としての安定性を高めることが可能となる。更に、置換基 R_o の少なくとも一つを電子供与性とする事で、式（１）の化合物全体としての蛍光量子収率が向上する。特に、上述のようにキノリン環の置換基 $R_1 \sim R_7$ の少なくとも一つに電子吸引性基を導入し、Qの置換基 R_o として電子供与性基を導入する、より好ましくは置換基 R_o をシアノ基として置換基Qをp-アミノフェニル基とすることにより、化合物の蛍光量子収率は更に高まり、一層高輝度・高効率な発光材料を得ることが可能となる。

また、本発明の上記有機化合物において、前記化学式（２）中の二重結合の数nは、例えば２以上、或いは５以下、特に１～３の範囲とすることが好適である。

nの値が１～３程度又は２以上であれば、非常に安定性の高い化合物を得ることができ、後述のように例えば有機EL素子の有機化合物層にこの化合物を用いた場合に、素子の耐久性向上に寄与できる。

本発明の他の特徴は、前記化学式（２）中の置換基 R_o と R'_o とが環化してい

ることである。このように環化させることにより、通常、化学式(2)で示されるようなビニル基で発生する自由回転を阻害することができ、共役のつながりを保つことができる。また、分子中で π 結合が分断されることや、分子形状が変化することが防止でき、分子の耐久性等を向上させることが可能となる。

本発明の更に別の特徴は、2つの電極間に、発光層を含む有機化合物層が形成された有機電界発光素子において、該有機化合物層に上記有機化合物、具体的には一般構造が上記(1)式で示され、その置換基 $R_1 \sim R_7$ の少なくとも2つが式(2)に示す置換基で置換された有機化合物を用いることである。

本発明に係るこの有機化合物は、上述のように黄色～赤色系の発光性を有するため、有機EL素子の有機化合物層、特に発光層の材料として用いることで高輝度・高効率で、安定性の高い有機EL素子を得ることが可能となる。

本発明の他の特徴は、上記有機電界発光素子において、前記有機化合物層が、正孔輸送層と発光層を含み、前記正孔輸送層中に、上述のようなキノリン誘導体化合物のいずれかがドーピングされていることである。

また本発明のさらに別の特徴は、2つの電極間に、発光層を含む有機化合物層が形成された有機電界発光素子において、前記有機化合物層は、青色発光層と、上述のいずれかのキノリン誘導体化合物が層中にドーピングされた正孔輸送層と、を有し、白色に発光することである。

以上のように本発明のキノリン誘導体化合物は、単独でも黄色～赤色の発光性を示すだけでなく、正孔輸送層にドーピングした場合にもこの正孔輸送層において同等の波長領域の光を発生する。従って、有機EL素子としては、発光層からの光と正孔輸送層からの光を合成した色の光を発することができる。例えば、発光層に青色発光材料を用い、正孔輸送層のドーピング材料として本発明のキノリン誘導体化合物を用いることにより、青色発光層からの青色光と、正孔輸送層からの橙色～赤色光の合成によって、白色発光性の有機EL素子を得ることができる。また、この場合、正孔輸送層にドーピングするだけで発光層からの光との合成色を得ることができ、合成色を得るために、発光層を特別に増やす必要がない。

また、式(2)で置換されていない置換基 $R_1 \sim R_7$ の残りの少なくとも一つに電子吸引性の置換基を導入した有機化合物を上記素子の有機化合物層に用いれば、

より発光効率が高く、又は低電圧駆動可能な有機EL素子を得ることができる。合わせて式(2)のQ(芳香族基)の置換基R_oとして電子供与性の置換基を導入すれば、一層の発光効率の向上を実現することができる。

[図面の簡単な説明]

第1図は、本発明の実施形態1に係る有機EL素子の構成を示す図である。

第2図は、本発明の実施形態2に係る有機EL素子の構成を示す図である。

(符号の説明)

10 基板(透明基板、ガラス基板)、12 第1電極(陽極)、14 有機化合物層、16 第2電極(陰極)、22 正孔輸送層、24 発光層、26 電子輸送層。

[発明を実施するための最良の形態]

以下、図面を用いてこの発明の最良の形態(以下実施形態という)について説明する。

第1図は、この発明の実施形態1に係る有機EL素子の概略構造を示す図である。

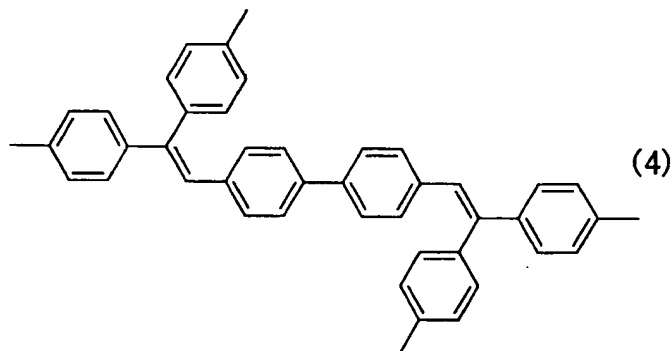
この素子は、透明基板10上に第1電極12と、電界の印加により発光する有機化合物層14と第2電極16とが順に積層されて構成されている。

透明基板10としては、ガラス基板、透明セラミックス基板、ダイヤモンド基板等を用いることができる。第1電極12としては、高い光透過性および導電性を有する透明電極が用いられ、例えば、ITO(Indium Tin Oxide)、SnO₂、In₂O₃、ポリアニリン等の薄膜材料を用いることができる。

有機化合物層14は、電界の印加により発光する部位であり、例えば発光層の単層構造、正孔輸送層と発光層の2層構造、正孔輸送層と発光層と電子輸送層の3層構造などから構成される。なお、単層、多層どちらで構成されてもよい。有機化合物層14の厚みは数十から数百nmである。

そして、この有機化合物層14の発光機能材料として、本実施形態では、本発明に係る後述の構造のキノリン誘導体化合物を用いる。このキノリン誘導体は、

単独で有機EL素子の発光層を構成することが可能である。また、その他、現在知られている発光材料、例えば下式(4)



に示すようなジスチルアリレン誘導体(DPVBi)、Alq₃、Alq₃の誘導体などをホスト材料として用い、このホスト材料中に、本発明に係る後述のキノリン誘導体化合物を例えば数%程度ドーピングすることで発光層を構成することも可能である。

正孔輸送層、電子輸送層等には、現在知られている電子輸送機能分子、正孔輸送機能分子を用いることができる。正孔輸送機能分子としては正孔輸送機能を備える銅-フタロシアニン、トリフェニルアミン4量体(TPTE)等があげられる。電子輸送機能分子としては、上述の発光機能を兼用するAlq₃等を用いることができる。

有機化合物層14の上に形成されている第2電極16としては、例えばMg、Ag、Mg-Ag合金、Al-Li合金、LiF/Al等の金属電極が用いられている。

以上のような構成の有機EL素子において、第1電極12を陽極として、第2電極16を陰極として用い、これらの電極から正孔及び電子を有機化合物層14に注入することで、有機化合物層14内で注入された正孔と電子が再結合し、発光材料が励起され、本発明に係るキノリン誘導体に起因した黄色～赤色の蛍光を得ることが可能である。

次に、本発明の実施形態2に係る有機EL素子について第2図を参照して説明する。有機化合物層14は、少なくとも正孔輸送層22と発光層24が第1電極12の上におこの順で積層された構成であり、第2図の例ではさらに発光層24

と第2電極16との間に電子輸送層26が形成されている。

本実施形態2では、後述するような本発明に係る発光性のキノリン誘導体化合物を上記正孔輸送層22に含み、この正孔輸送層22と所望の色の発光材料を用いた発光層（電子輸送機能を兼用した発光層でもよい）24との組み合わせにより、両層から得られる光の合成色の発光性を発揮することができる。即ち、本発明のキノリン誘導体化合物は、単独でも黄色～赤色の蛍光を発生するだけでなく、正孔輸送層にドーピングした場合にも同等の波長領域（橙色～赤色）の蛍光を発生する。従って、発光層に青色発光材料を用い、正孔輸送層のドーピング材料として本発明のキノリン誘導体化合物を用いることにより、青色発光層からの青色光と、正孔輸送層からの橙色～赤色光の合成によって、白色発光性の有機EL素子を得ることができる。他の構成については、上記実施形態1と同様である。

また、以上のように本発明に係る後述のキノリン誘導体化合物は、実施形態1において説明したように、発光層中にドーピングするなどによって発光することも可能であるが、正孔輸送層中にドーピングすることによっても発光させることができる。従って、他の発光材料と組み合わせることで例えば白色発光の有機EL素子を作製する場合、発光層を2層とする、つまり発光色の異なる材料ごとに発光層を設ける必要がない。このため、既に提案されている第2図のような積層構造（正孔輸送層／発光層／電子輸送層）をそのまま採用し、その正孔輸送層に本発明の有機化合物をドーピングすることで白色発光素子を実現することが可能となる。

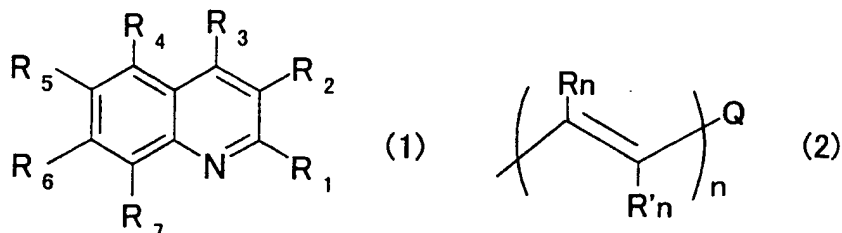
また、下記のような本発明のキノリン誘導体化合物は、これをドーピングすることによって発光させることができるので、材料の使用量は、発光層の主成分として用いた場合と異なり、少なくともすむため、2種類の発光材料により白色発光を実現する場合にも、製造にあたっての材料費を最小限に抑えることができる。

さらに、正孔輸送層へのドーピング量、正孔輸送層及び発光層の厚さ等によって発光色を調整することができるため、目的とする白色光を得るための調整が容易である。

[本発明の有機化合物の説明]

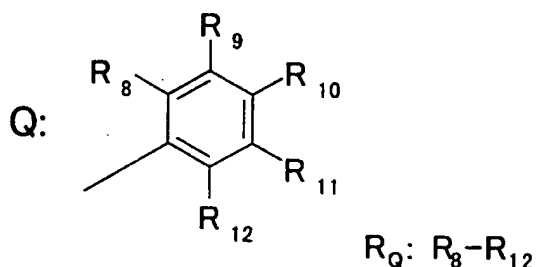
次に、本発明の有機化合物について説明する。この化合物は、下記一般式

(1) に示すキノリン環の置換基 $R_1 \sim R_7$ の内少なくとも2つが下記化学式 (2) で示される n 個 ($n: 1$ 以上の整数) の二重結合を備える置換基で置換された構造を備えている。



このように化学式 (1) のキノリン環の置換基として化学式 (2) の構造の置換基が2以上導入されていることで、分子全体として共役系が長くなり、励起状態と基底状態のエネルギー差が縮小する。よってこの化合物を例えば有機EL素子の発光層に単独で又は他の発光材料と混ぜて（例えばホスト材料中へのドーピング材料として）用いることで、キノリン環を備える公知のAlq₃（緑色発光）等と比較しても、より長波長の黄色～赤色の発光機能が得られる。

また、化学式 (2) の末端基Qは、特に、芳香族基（芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基）とすることが好適である。一例としては下式



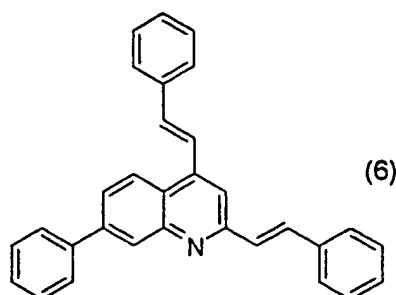
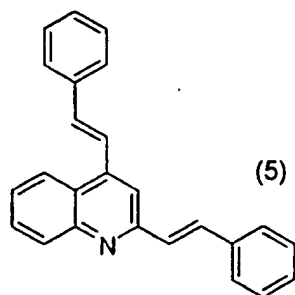
に示すようなフェニル基が採用可能である。

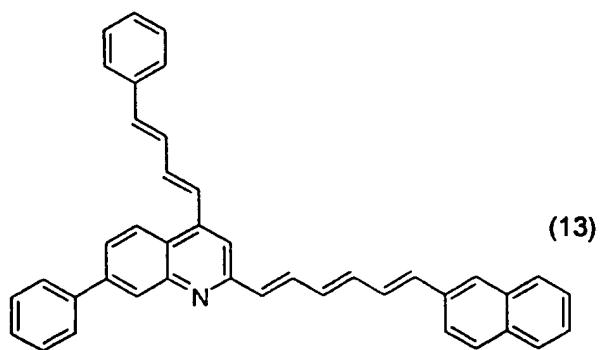
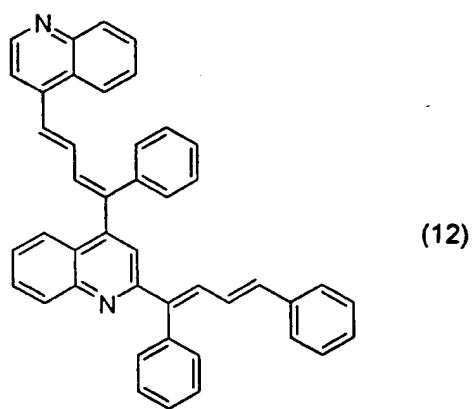
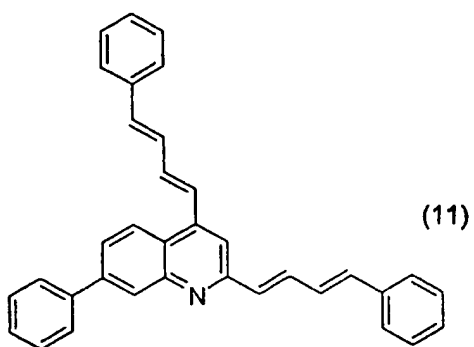
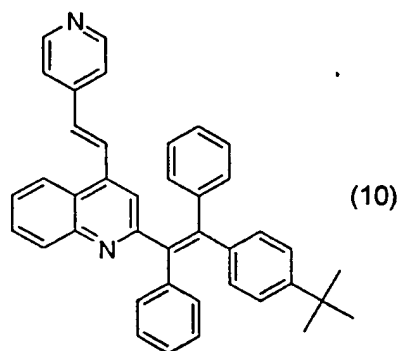
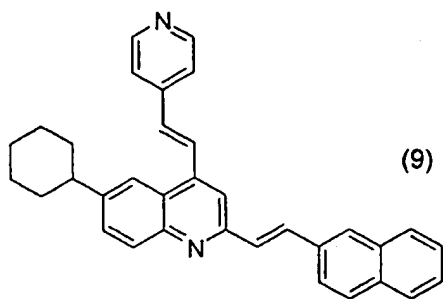
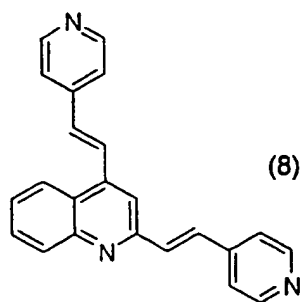
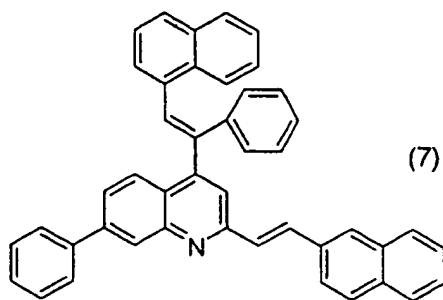
化学式 (2) で置換されていない $R_1 \sim R_7$ の残りの置換基は、互いに独立して、水素原子又は水素原子以外の任意の置換基を採用可能である。例えば、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アルキルチオ基、アリール基、アリールチオ基、アリールオキシ基、アルコキシ基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、エステル基、カルボキシル基、複素環基、及びそれらの誘導体を採用することができ、各置換基が更に置換基で置換されていてもよい。また、上記化学式 (2) で示される置換基以外の基において、 R_1 と R_2 、 R_2 と R_3 、 R_3 と R_4 、 R_4 と R_5 、 R_5 と R_6 、 R_6 と R_7 の間に二重結合を有する置換基を採用可能である。

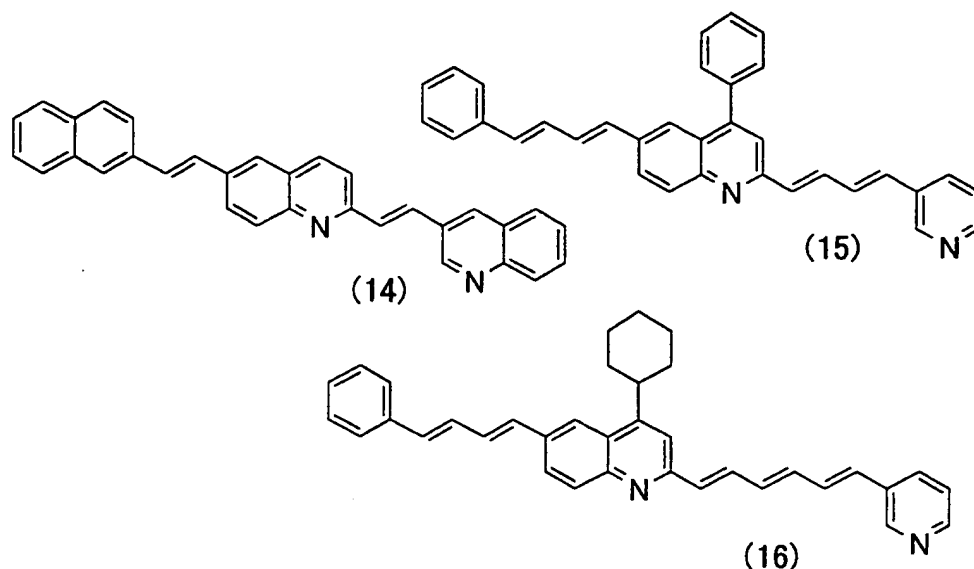
4とR₅、R₅とR₆、R₆とR₇のいずれかは、互いに結合して芳香族環あるいは脂肪族環を形成する構造でもよく、また該芳香族環あるいは脂肪族環は他の置換基で置換されていてもよい。この芳香族環または脂肪族環の置換基として採用可能な置換基は上記に列挙した特性基と同様である。更に、結合した芳香族環あるいは脂肪族環は、ベンゼン環、ナフタレン環のような炭素と水素からなるものだけでなく、環にヘテロ原子を含むものでもよい。ヘテロ原子としては、窒素、酸素、硫黄、ケイ素等があげられる。

化学式(2)の置換基R_n及びR'_nは任意の特性基が採用可能であり、互いに独立して、例えば、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アルキルチオ基、アリール基、アリールチオ基、アリールオキシ基、アルコキシ基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、エステル基、カルボキシ基、複素環基や、その他これらの誘導体基、例えば列挙した置換基で一部が更に置換された置換基など採用可能である。化学式(2)のnの数が2以上の場合、二重結合の置換基R_n、R'_nは、全て同じ又は全て相違、或いは一部同一のいずれでもよい。また、後に例示するように、このR_n及びR'_nを環化した構造を採用することにより、化学式(2)の二重結合する炭素原子の自由回転を阻害することができる。このため、本発明のキノリン誘導体化合物の分子のねじれ構造が変化することを防止でき、分子中でのπ結合が切断されにくく、また分子形状を維持することが容易となり、その結果、この材料を用いた薄膜における耐熱性、発光の安定性を格段に向上させることが可能となる。

以上に説明したような特徴を備える化合物としては、例えば下記化学式(5)～(13)、(14)～(16)







等が挙げられる。

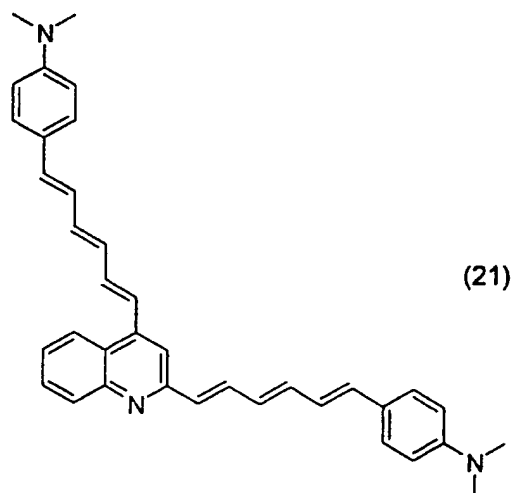
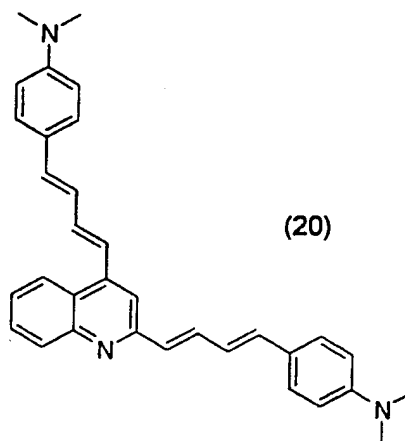
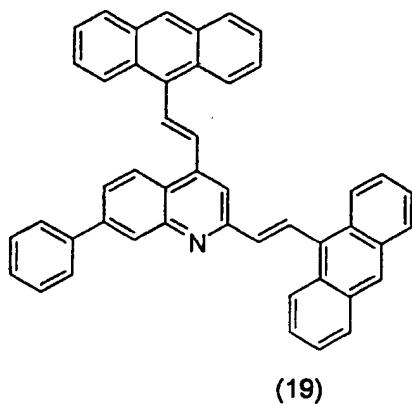
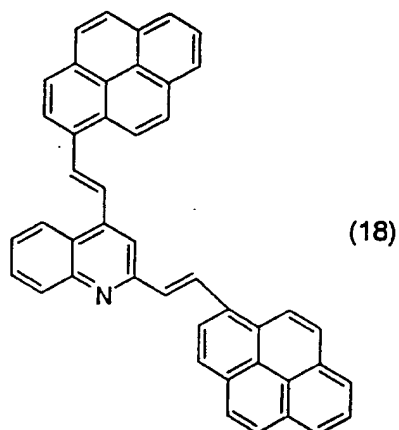
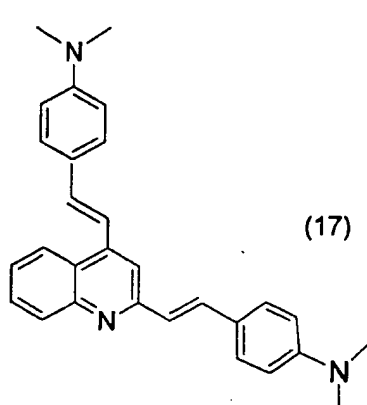
上記化学式(5)～(13)に示す化合物では、式(1)のキノリン環のR₁と、R₃の位置に化学式(2)の置換基を導入している。また、化学式(14)～(16)に示す化合物では、式(1)のキノリン環のR₁と、R₅の位置に、化学式(2)の置換基を導入している。

(i) 化学式(2)の末端Q:

末端Qは、上述のフェニル基に代表される芳香族基(芳香族炭化水素基、芳香族複素環基)が好適である。芳香族基が末端にあれば、特に化学式(2)中のn個の二重結合の反応性を低減でき、化合物の安定性を高めることができるためである。末端Qの置換基R₀(上記フェニル基の場合には、置換基R₈～R₁₂が相当)は、特に限定されないが、互いに独立していて、例えば、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アルキルチオ基、アリール基、アリールチオ基、アリールオキシ基、アルコキシ基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、エステル基、カルボキシル基、複素環基や、これらの特性基の誘導体(例えば列挙した特性基による一部置換体)等が採用可能である。また、隣接する置換基R₀同士(例えばR₈とR₉、R₉とR₁₀、R₁₀とR₁₁、R₁₁とR₁₂)が互いに結合して芳香族環

又は脂肪族環を形成するような構造であってもよい。また、これら芳香族環又は脂肪族環がさらに列挙した特性基で置換された構造であっても良く、更に、これらの芳香族環又は脂肪族環は、環内にヘテロ原子を含んでもよい。このヘテロ原子としては、例えば窒素、酸素、硫黄、ケイ素などが挙げられる。

この末端Qに関しては、例えば、下記化学式(17)～(24)の化合物のような構造が採用可能である。



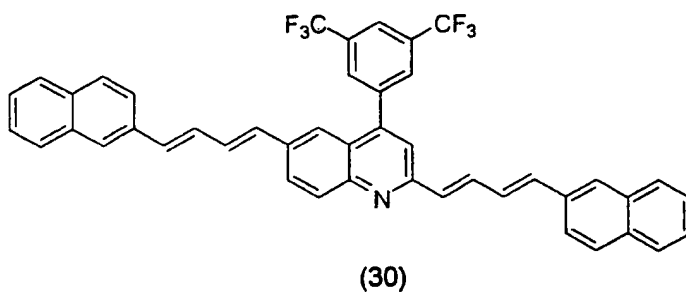
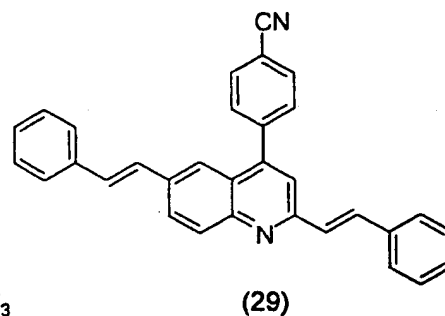
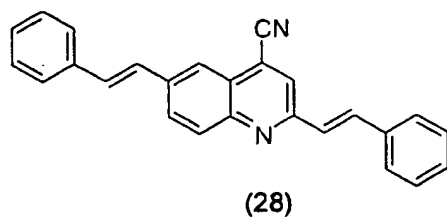
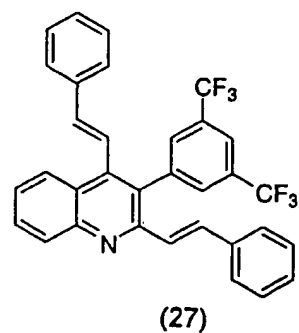
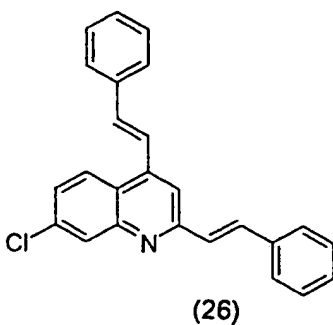
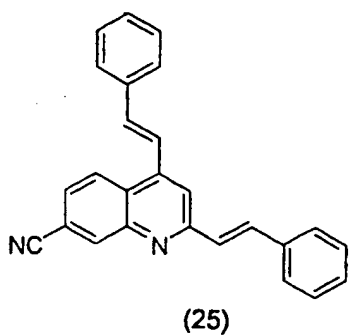
WO 01/42218

PCT/JP00/08790



れたアルキル基やアリール基等が挙げられる。

例えば、下記化学式(25)～(27)、(28)～(30)の化合物に示されるような特性基が本発明のキノリン誘導体化合物へ導入する電子吸引性置換基として採用可能である。



上記化合物において、例えば式(25)、式(28)ではシアノ基が採用され、式(26)では塩素原子、式(27)、式(29)及び(30)では、電子吸引性特性基(シアノ基やハロゲン原子などが導入されたアルキル基)を有するフェニル基が採用されている。

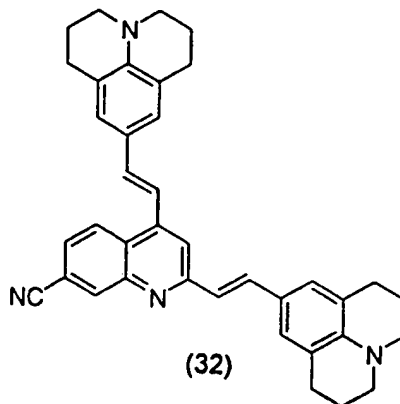
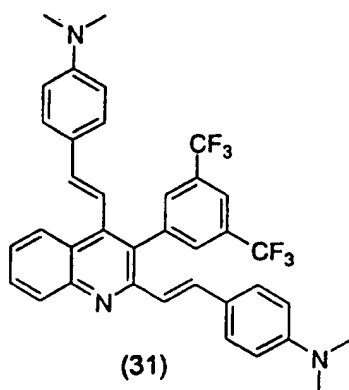
(iii) 化学式(2)の末端基Qの置換基R_o :

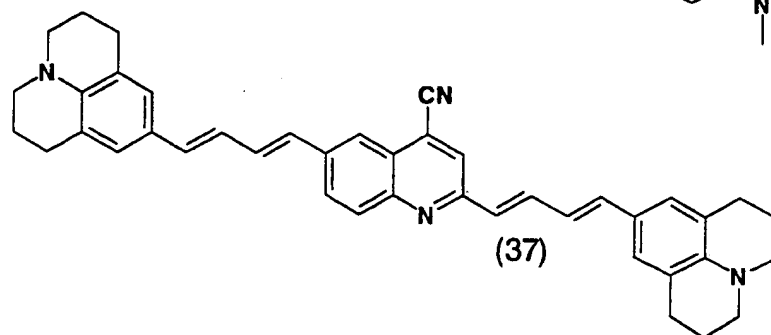
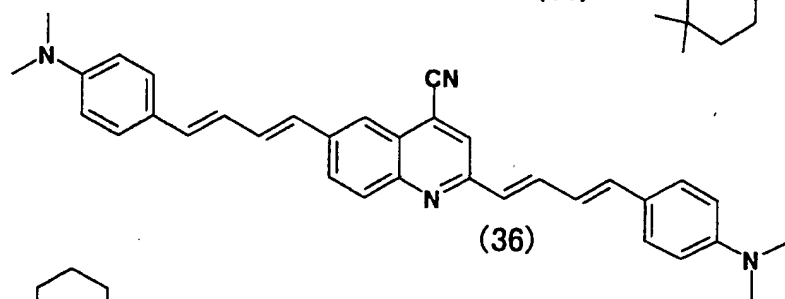
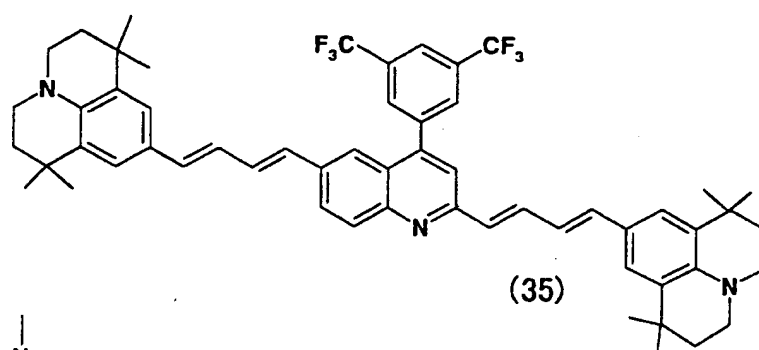
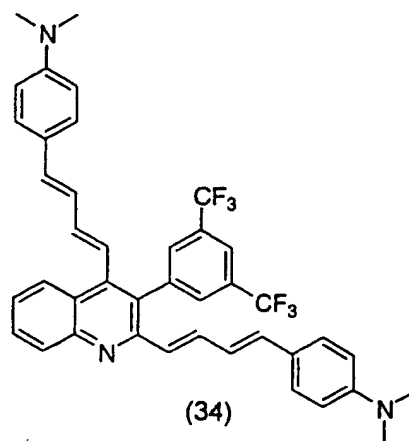
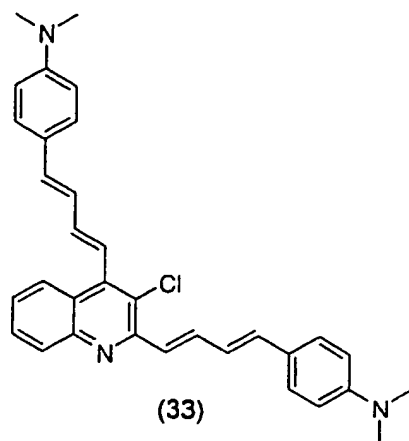
本発明において置換基R_oは特別に限定されるものではないが、電子供与性の置換基を採用することで、有機化合物の蛍光量子収率を向上させることができ、これを発光材料として用いれば発光輝度の高い有機EL素子を得ることができる。電子供与性の置換基としては、例えば、アミノ基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキル基、又はアルキル基で置換されたアミノ基等が挙げられる。また、隣接する置換基R_o同士(例えば上述の[化9]でのR₈とR₉、R₉とR₁₀、R₁₀とR₁₁、R₁₁とR₁₂)が互いに結合して芳香族環又は脂肪族環を形成する場合には、これら芳香族環や脂肪族環に対し、列挙した電子供与性の置換基が導入されている構造を採用することで、同様に蛍光量子収率を向上させることが可能となる。

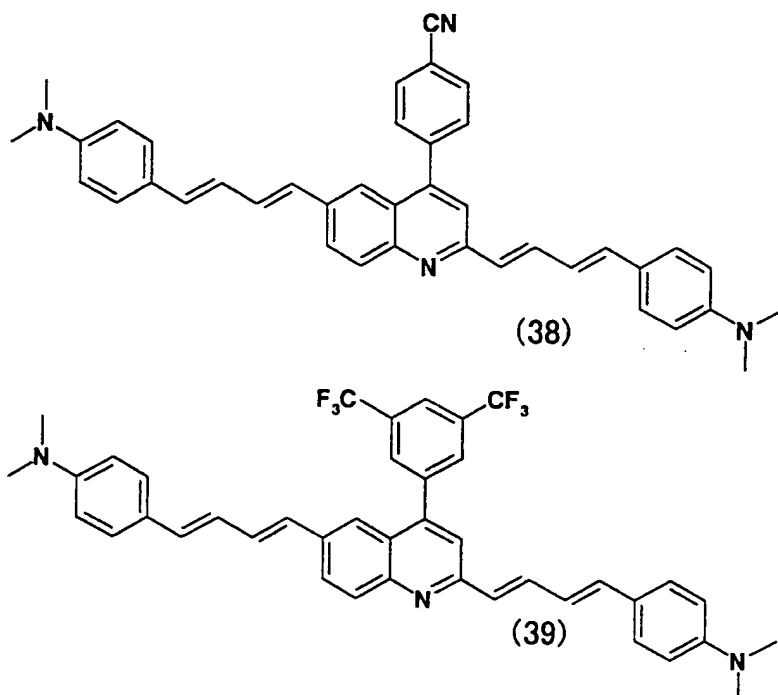
(iv) 置換基R₁~R₇と化学式(2)の末端基Qの置換基R_oとの相互作用 :

上記(ii)に示すようにキノリン環の置換基R₁~R₇のうち、化学式(2)で置換されない置換基の少なくとも1つに電子吸引性の特性基を導入し、かつ上記(iii)に示すように化学式(2)の末端基Qの置換基R_oの少なくとも一つに電子供与性の特性基を導入することで、上記(ii)及び(iii)のいずれか一方の条件のみを満たす化合物よりも、蛍光量子収率を一段と高めることが可能となる。よって、この(iv)の条件を満たす化合物を発光材料に用いることにより、より高輝度の有機EL素子を得ることができる。

以上の条件を満たす化合物としては、例えば下記化学式(31)~(34)、化学式(35)~(39)







等が挙げられる。また、上記化学式(36)のように、化学式(1)の置換基R₃に優れた電子吸引性を示すCN基、化学式(2)の末端基Qとして優れた電子供与性を示すp-アミノフェニル基を用いた構成により安定性、耐熱性に優れた赤色系発光材料を得ることが可能となる。

(v) 化学式(2)中のビニル基の数n:

上述の通り式(2)中のビニル基の数n(但し1以上)は特に限定されるものではないが、nは5以下であることが好適である。nが6以上となると化合物の安定性が低下し、その化合物を有機EL素子に用いた場合に耐久性の高い素子が得られないからである。より好ましくは、nを1~3の整数とすることである。nが1~3の範囲であれば、化合物の安定性が非常に高く、有機EL素子などに用いた場合に素子の耐久性を高めることが可能となる。

また、nを1~3の範囲とすると発光効率が高まり発光機能材料として優れた化合物が得られる。特に、n=2の場合には化合物の発光効率は一層高まる。例えば、nが1~3の範囲、最適値としてはn=2の構成の化合物をホスト材料に対してドーピングして有機EL素子の発光層を構成すると、化合物の安定性が高

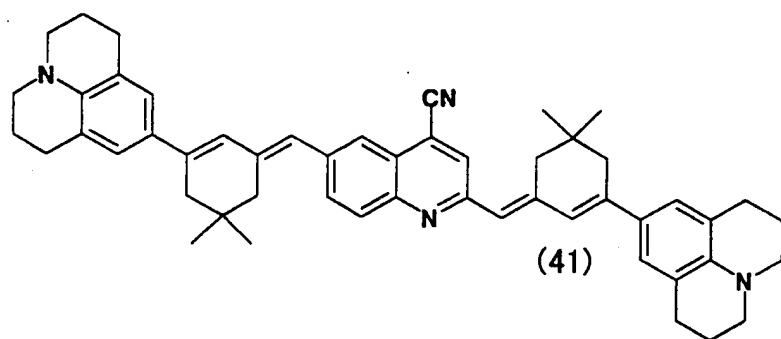
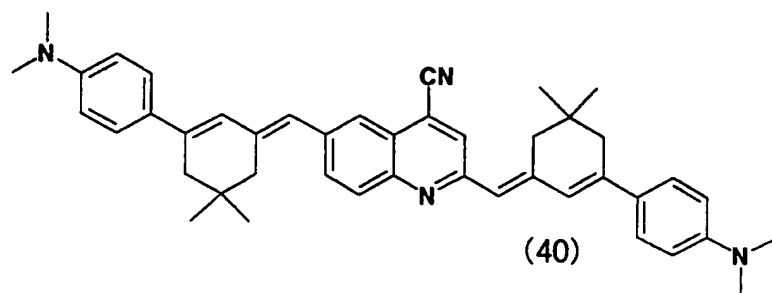
いだけでなく、ホスト材料からエネルギーを効率的に受けて発光でき高効率での発光が可能となる。

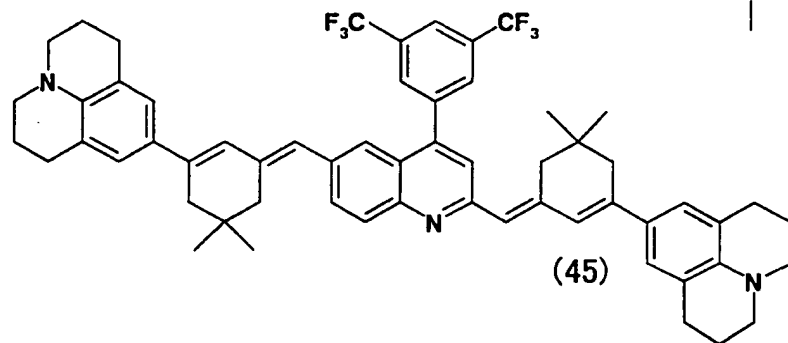
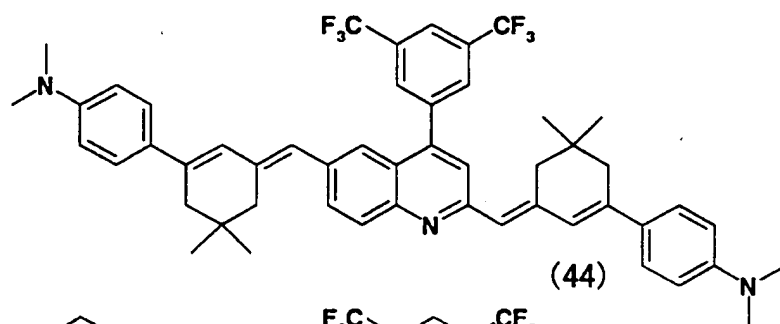
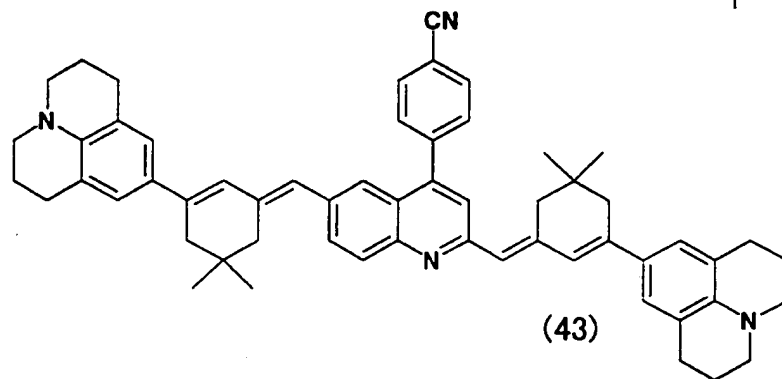
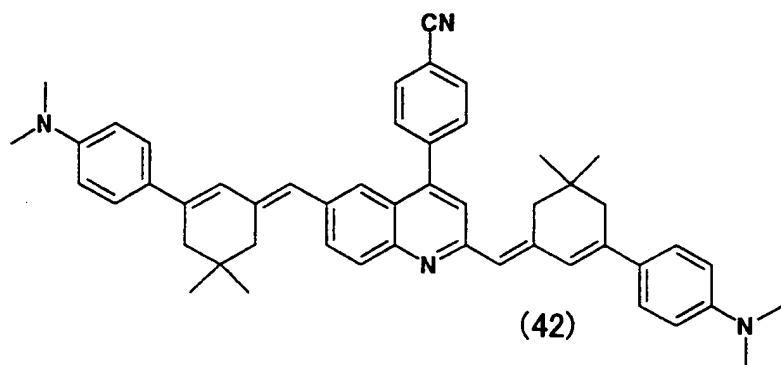
(vi) 耐久性：

上記(v)において示したように、 n が5以下、特に $n=1\sim3$ 等の範囲の化合物においては、分子量の増大などの理由により、薄膜化した場合に膜中でこのような化合物分子は動きにくく、膜の安定性、つまり膜の耐久性向上に寄与する。

また、キノリン環に導入する式(2)の末端基Qや、キノリン環の残りの置換基に導入する特性基(例えば電子吸引性基)等に、嵩高い特性基を用いると、立体障害などにより、分子の結晶性が低下する。このような嵩高い特性基を備えた化合物を用いて膜を形成すれば、膜内での化合物の凝集が起こりにくくなり、膜の耐熱性(耐久性)を高めることができる。

さらに、下記化学式(40)～(45)に示すような構造のキノリン誘導体化合物は非常に優れた特性を得ることができる。





これらの化合物は、化学式(2)中の n を2とし、置換基 R_3 には、シアノ基、 p -シアノフェニル基、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基等、優れた電子吸引力を示す置換基を導入し、置換基 R_1 と R_3 に置換基 Q として、 p -アミ

ノフェニル基、ジュロリジン基等のように優れた電子供与性を示す置換基を導入し、さらに、化学式(2)のR_nとR'_nとを環化させている。このような構成により、分子構造は安定で薄膜化した場合の耐久性に優れ、また分子中にπ結合が長くつながり、優れた発光特性を発揮する。また、正孔輸送層中にドーピングしても、これらの分子は発光性を示し、発光層からの光との合成色を容易に得ることを可能となる。特に、青色発光層とこれらのキノリン誘導体化合物がドーパされた正孔輸送層とを組み合わせることで、優れた白色発光有機EL素子を容易に実現することができる。

[実施例]

本実施形態の具体例である実施例と、その比較例について説明する。

(実施例1-1) 化学式(20)の化合物の合成：

本実施例1-1では、キノリン誘導体の一例として、上記式(20)に示す化合物を以下のような方法により合成した。

2,4-ジメチルキノリン [2,4-Dimethylquinoline] (2.0 g) と N-ブROMOCOハク酸イミド [N-Bromosuccinimide] (4.5 g) と過酸化ベンゾイル [Benzoyl peroxide] (500 mg) と CCl₄ (50 ml) を混合し、窒素雰囲気下で2時間加熱還流した。反応溶液を室温まで冷却した後に反応により生成したコハク酸イミド [Succinimide] をろ過により取り除いた。減圧下で溶媒を取り除いた後に、残さをカラムクロマトグラフィ (シリカゲル、ヘキサン/酢酸エチル=4/1) により精製し、2,4-ビス(ブROMOメチル)キノリン [2,4-Bis(bromomethyl)quinoline] (0.93 g) を得た。

上記で得られた2,4-ビス(ブROMOメチル)キノリン (0.93 g) と、亜リン酸トリエチル (3.3 ml) のトルエン (5 ml) 溶液を窒素雰囲気下、140°Cで3時間加熱した。反応溶液を室温まで冷却した後に、過剰の亜リン酸トリエチルとトルエンを取り除き、2,4-ビス(ブROMOメチル)キノリンのWittig試薬の粗精製物を得た。

上記で得られた2,4-ビス(ブROMOメチル)キノリンのWittig試薬の粗精製物と、N,N-ジメチルアミノシンナムアルデヒド [N,N-Dimethylaminocinnamaldehyde]

ldehyde] (0.35 g) の DMF [N,N-ジメチルホルムアミド] (2 ml) 溶液を窒素雰囲気下、室温で、ナトリウム *t*-ブトキシド [Sodium *t*-Butoxide] (0.38 g) と DMF (2 ml) の混合物に滴下し、そのまま室温で 2 時間攪拌した。反応溶液に水を加えた後に、有機物を酢酸エチルで抽出した。有機層を Na_2SO_4 で乾燥させた後に、 Na_2SO_4 をろ過により取り除いた。溶媒を減圧下で取り除き、残さをカラムクロマトグラフィ (シリカゲル、ヘキサン/酢酸エチル = 3/2) により精製し、化学式 (20) の化合物 (0.3 g) を得た。

(実施例 1-2) 化学式 (34) の化合物の合成:

本実施例 1-2 では、キノリン誘導体の一例として、上記式 (34) に示す化合物を合成した。式 (34) に示す化合物は、上記化学式 (20) の化合物の合成において用いた 2, 4-ジメチルキノリン [2,4-Dimethylquinoline] のかわりに 2, 4-ジメチル-3-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル] キノリン [2,4-Dimethyl-3-[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]quinoline] を用い、他は上記実施例 1-1 と同じ方法によって得た。

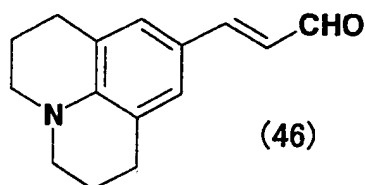
2, 4-ジメチル-3-[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル] キノリンの合成は以下の様に行った。まず、2, 3-ジメチルインドール [2,3-Dimethylindole] (1.0 g) とトリエチルベンジルアンモニウムクロリド [Triethylbenzylammonium chloride] (0.17 g) と CHCl_3 (10 ml) と NaOH 水溶液 (33%, 5 ml) を 0°C で混合し、 0°C で 6 時間、室温で 24 時間攪拌した。有機物を CHCl_3 で抽出し、減圧下で溶媒を取り除いた。残さをカラムクロマトグラフィ (シリカゲル、ヘキサン/酢酸エチル = 3/1) により精製し 2, 4-ジメチル-3-クロロキノリン [2,4-Dimethyl-3-chloroquinoline] (0.65 g) を得た。

得られた 2, 4-ジメチル-3-クロロキノリン (0.65 g) と $\text{Ni}(\text{dpp})\text{Cl}_2$ (0.1 g) の THF 溶液に、Mg と 3, 5-ビス(トリフルオロメチル)プロモベンゼン [3,5-Bis(trifluoromethyl)bromobenzene] から調製した 3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルマグネシウムブロミド [3,5-Bis(trifluoromethyl)phenylmagnesium bromide] を滴下し、室温で 24 時間反応させた。

反応溶液に水を加え有機物を CHCl_3 で抽出した。減圧下で溶媒を取り除いた後に、残さをカラムクロマトグラフィーにより精製し、2,4-ジメチル-3-[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]キノリン[2,4-Dimethyl-3-[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]quinoline]を得た。

(実施例 1-3) 化学式 (35) の化合物の合成:

本実施形態 1-3 では、化学式 (35) に示す化合物を合成した。この化学式 (35) の化合物は、上記化学式 (2) の化合物の合成において 2,4-ジメチルキノリンのかわりに 2,6-ジメチル-4-[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]キノリン[2,6-Dimethyl-4-[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]quinoline]、N,N-ジメチルアミノシンナムアルデヒド[N,N-Dimethylaminocinnamaldehyde] のかわりに、下記化学式 (46)



に示す化合物を用い、他は上記実施例 1-1 と同じ方法により合成して得た。

2,6-ジメチル-4-[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]キノリン[2,6-Dimethyl-4-[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]quinoline]の合成は以下の通りである。

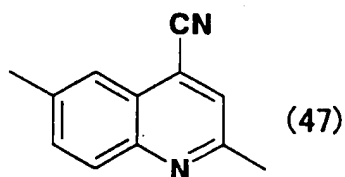
まず、4-クロロ-2,6-ジメチルキノリン[4-Chloro-2,6-dimethylquinoline] (1 g) と Ni(dpp)Cl_2 (0.1 g) の THF 溶液に、Mg と 3,5-ビス(トリフルオロメチル)プロモベンゼン[3,5-Bis(trifluoromethyl)bromobenzene] から調製した 3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルマグネシウムブロミド[3,5-Bis(trifluoromethyl)phenylmagnesium bromide] を滴下し室温で 24 時間反応させた (dpp: 1,3-Bis(diphenylphosphino)propane)。反応溶液に水を加え有機物を CHCl_3 で抽出した。減圧下で溶媒を取り除いた後に、残さをカラムクロマトグラフィーにより精製し 2,6-ジメチル-4-[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]キノリン[2,6-Dimethyl-4-[3,5-bis

(trifluoromethyl)phenyl]quinoline] (0.5 g) を得た。

(実施例 1-4) 化学式 (36) の化合物の合成：

本実施例 1-4 では、キノリン誘導体の一例として、上記式 (36) に示す化合物を以下のような方法により合成した。

まず、4-ブromo-2,6-ジメチルキノリン [4-Bromo-2,6-dimethylquinoline] (5.0 g) と CuCN (4.82 g) を DMF (70 ml) に加え、140°C で 6 時間反応させた。反応溶液に氷を注ぎ、生成した沈殿物をろ過により除去した。ろ液を酢酸エチルで抽出し、減圧下で溶媒を取り除いた後に、残さをカラムクロマトグラフィ (シリカゲル、ヘキサン/酢酸エチル = 4/1) により精製し、下記化学式 (47) で示す



4-シアノ-2,6-ジメチルキノリン [4-Cyano-2,6-dimethylquinoline] (2.14 g) を得た。

この 4-シアノ-2,6-ジメチルキノリン (2.0 g) と、N-ブromoコハク酸イミド [N-Bromosuccinimide] (3.91 g) と過酸化ベンゾイル [Benzoyl peroxide] (0.430 g) と CCl₄ (50 ml) を混合し、窒素雰囲気下で 1.5 時間加熱還流した。反応溶液を室温まで冷却した後に反応により生成したコハク酸イミド [Succinimide] をろ過により取り除いた。減圧下で溶媒を取り除いた後に、残さをカラムクロマトグラフィ (シリカゲル、ヘキサン/酢酸エチル = 4/1) により精製し、4-シアノ-2,6-ビス (ブromoメチル) キノリン [4-Cyano-2,6-bis(bromomethyl)quinoline] (0.18 g) を得た。

この 4-シアノ-2,6-ビス (ブromoメチル) キノリン (0.80 g) と亜リン酸トリエチル (1 ml) のトルエン (1 ml) 溶液を窒素雰囲気下、140°C で 2.5 時間加熱した。反応溶液を室温まで冷却した後に、過剰の亜リン酸トリエチルとトルエンを取り除き、4-シアノ-2,6-ビス (ブromoメチル) キ

ノリンのWittig試薬の粗生成物を得た。

4-シアノー2, 6-ビス(プロモメチル)キノリンのWittig試薬の粗生成物とN, N-ジメチルアミノシナムアルデヒド [N,N-Dimethylaminocinnamaldehyde] (0.124 g) のDMF [N,N-ジメチルホルムアミド] (2 ml) 溶液を窒素雰囲気下、室温で、ナトリウムt-ブトキシド [Sodium t-Butoxide] (0.091 g) とDMF (2 ml) の混合物に滴下し、そのまま室温で3日間攪拌した。反応溶液に水を加えた後に、生成した沈殿物をろ過した。沈殿物をCCl₄水で洗浄し、真空乾燥させることにより、化学式(36)の化合物(0.10 g)を得た。

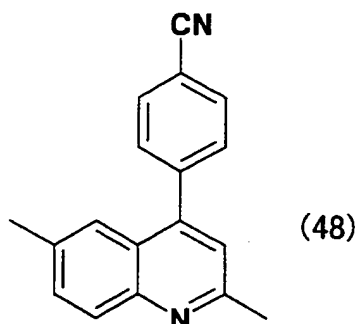
(実施例1-5) 化学式(37)の化合物の合成：

本実施例1-5では、キノリン誘導体の一例として、上記式(37)に示す化合物を以下のような方法により合成した。この化学式(37)に示す化合物は、上記化学式(36)の化合物と同様にして合成した4-シアノー2, 6-ビス(プロモメチル)キノリンのWittig試薬の粗生成物と、上記化学式(47)に示すアルデヒド(0.160 g)のDMF (2 ml) 溶液を窒素雰囲気下、室温で、ナトリウムt-ブトキシド(0.091 g)とDMF (2 ml) との混合物に滴下し、そのまま室温で5日間攪拌した。反応溶液に水を加えた後に、生成した沈殿物をろ過した。沈殿物をCCl₄水で洗浄し、真空乾燥させることにより、化学式(37)の化合物(0.108 g)を得た。

(実施例1-6) 化学式(38)の化合物の合成：

本実施例1-6では、キノリン誘導体の一例として、上記式(38)に示す化合物を以下のような方法により合成した。まず、実施例1-4と同様の4-プロモ-2, 6-ジメチルキノリン(1.05 g)とPd(PPh₃)₄(0.31 g)をトルエン(8.5 ml)に加えた溶液と、Na₂CO₃(1.81 g)を水(8.5 ml)に加えた溶液と、4-シアノフェニルホウ酸 [4-Cyanophenylboric acid] (0.726 g)をメタノール(2.8 ml)に加えた溶液を混合し、窒素雰囲気下、80℃で22時間反応させた。反応溶液を水に注ぎクロロホルム

で抽出した。クロロホルム層を Na_2SO_4 で乾燥させた後に、 Na_2SO_4 をろ過により取り除いた。溶媒を減圧下で取り除き、残さをカラムクロマトグラフィ（シリカゲル、ヘキサン／酢酸エチル＝2／1）により精製し、下式（48）



に示す4-(4-シアノフェニル)-2,6-ジメチルキノリン [4-(4-Cyanophenyl)-2,6-dimethylquinoline] (1.013 g) を得た。

この4-(4-シアノフェニル)-2,6-ジメチルキノリン (1.1 g) とN-ブromoコハク酸イミド (1.516 g) と過酸化ベンゾイル (165 mg) と CCl_4 (20 ml) を混合し、窒素雰囲気下で1.5時間加熱還流した。反応溶液を室温まで冷却した後に反応により生成したコハク酸イミドをろ過により取り除いた。減圧下で溶媒を取り除いた後に、残さをカラムクロマトグラフィ（シリカゲル、ヘキサン／酢酸エチル＝4／1）により精製し、4-(4-シアノフェニル)-2,6-ビス(ブromoメチル)キノリン [4-(4-Cyanophenyl)-2,6-bis(bromomethyl)quinoline] (0.098 g) を得た。

この4-(4-シアノフェニル)-2,6-ビス(ブromoメチル)キノリン (0.095 g) と亜リン酸トリエチル (1 ml) のトルエン (1 ml) 溶液を窒素雰囲気下、140°Cで2.5時間加熱した。反応溶液を室温まで冷却した後に、過剰の亜リン酸トリエチルとトルエンを取り除き、4-(4-シアノフェニル)-2,6-ビス(ブromoメチル)キノリンのWittig試薬の粗生成物を得た。

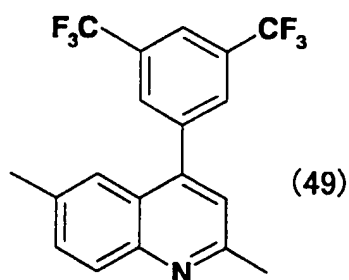
この4-(4-シアノフェニル)-2,6-ビス(ブromoメチル)キノリンのWittig試薬の粗生成物と、N,N-ジメチルアミノシンナムアルデヒド (0.120 g) のDMF (2 ml) 溶液を窒素雰囲気下、室温で、ナトリウムt-ブトキシド (0.090 g) とDMF (2 ml) の混合物に滴下し、そのまま室温で3日間攪拌した。反応溶液に水を加えた後に、生成した沈殿物をろ過した。沈殿

物を CCl_4 水で洗浄し、真空乾燥させることにより、化学式 (38) の化合物 (0.125 g) を得た。

(実施例 1-7) 化学式 (39) の化合物の合成：

本実施例 1-7 では、キノリン誘導体の一例として、上記式 (39) に示す化合物を以下のような方法により合成した。

窒素雰囲気下でマグネシウム (1.60 g) を THF (60 ml) に加え、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルブロミド [3,5-Bis(trifluoromethyl)phenylbromide] (17.58 g) を滴下し、室温で 30 分攪拌することにより、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルマグネシウムブロミド [3,5-Bis(trifluoromethyl)phenylmagnesiumbromide] THF 溶液を調整した。窒素雰囲気下で 4-クロロ-2,6-ジメチルキノリン [4-Chloro-2,6-dimethylquinoline] (2.88 g)、 Ni(dpp)Cl_2 (500 mg) を THF (30 ml) に加え分散させる。この分散液に調整した 3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルマグネシウムブロミド THF 溶液を滴下し、室温で 4 日間攪拌した。この反応溶液に水を注ぎ、不純物をろ過後、AcOEt (酢酸エチル) で抽出した。 Na_2SO_4 で乾燥し、減圧下で溶媒を留去した。残さをシリカゲルカラム (ヘキサン/酢酸エチル = 3/2) で精製し、下記化学式 (49)



に示す 4-(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)-2,6-ジメチルキノリン [4-(3,5-Bis(trifluoromethyl)phenyl)-2,6-dimethylquinoline] (4.40 g) を得た。

化学式 (49) のこの 4-(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)-2,6-ジメチルキノリンと、N-ブロモコハク酸イミド (3.85 g) と過

酸化ベンゾイル (400 mg) と CCl_4 (50 ml) を窒素雰囲気下で3時間加熱還流した。反応溶液を室温まで冷却した後に反応により精製したコハク酸イミドをろ過により取り除いた。減圧下で溶媒を取り除いた後に、残さをカラムクロマトグラフィ (シリカゲル、ヘキサン/酢酸エチル = 4/1) により精製し、4-(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)-2,6-ビス(ブロモメチル)キノリン [4-(3,5-Bis(trifluoromethyl)phenyl)-2,6-bis(bromomethyl)quinoline] (0.353 g) を得た。

この4-(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)-2,6-ビス(ブロモメチル)キノリン (0.100 g) と亜リン酸トリエチル (2 ml) のトルエン (2 ml) 溶液を窒素雰囲気下、140°Cで2.5時間加熱した。反応溶液を室温まで冷却した後に、過剰の亜リン酸トリエチルとトルエンを取り除き、4-(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)-2,6-ビス(ブロモメチル)キノリンのWittig試薬の粗生成物を得た。

この4-(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)-2,6-ビス(ブロモメチル)キノリンのWittig試薬の粗生成物と、N,N-ジメチルアミノシンナムアルデヒド (0.067 g) のDMF (2 ml) 溶液を窒素雰囲気下、室温でナトリウムt-ブトキシド (0.073 g) とDMF (2 ml) の混合物に滴下し、そのまま室温で1日間攪拌した。反応溶液に水を加えた後に、生成した沈殿物をろ過した。沈殿物を CCl_4 水で洗浄し、真空乾燥させることにより、化学式(39)の化合物 (0.058 g) を得た。

(実施例2-1)

上記実施例1-1にて作製した化学式(20)に示す化合物をドーピング材料として用い、有機電界発光素子を以下の工程により作製した。素子構成は第1図と同じである。透明基板であるガラス基板10の上に第1電極12としてITO電極を形成し、ITO上に有機化合物層14として、正孔輸送層、発光層、電子輸送層をこの順に形成した。正孔輸送層は、TPTEを真空蒸着により厚さ600 Å形成した。この上に、ホスト材料としてのAlq₃ (式(3)) に対して化学式(20)の実施例1-1の化合物を0.8重量%ドーピングした層を400

Å蒸着して発光層を形成した。さらにAlq₃を200 Å蒸着して電子輸送層を形成した。最後に第2電極16としてLiF/Al電極を連続して蒸着し、有機EL素子を作製した。

得られた有機EL素子を室温、窒素ガス雰囲気下で駆動させたところ、11 mA/cm²の電流密度で駆動したとき300 cd/m²の発光輝度を得られた。発光色は橙色であった。また、110 mA/cm²での駆動時の輝度半減寿命は、約40時間であった。

(実施例2-2)

上記実施例2-1において用いた化学式(20)の化合物に代えて上記実施例1-2において作製した化学式(34)に示す化合物をドーピング材料として用い、他は実施例2-1と同じ条件で素子を作製した。得られた有機EL素子を室温、窒素ガス雰囲気下で駆動させたところ、11 mA/cm²の電流密度で駆動したとき350 cd/m²の発光輝度を得られた。発光色は赤色であった。また、110 mA/cm²での駆動時の輝度半減寿命は、約40時間であった。

(実施例2-3)

次に、上記実施例2-1において用いた化学式(20)の化合物に代えて、上記実施例1-3で作製した化学式(36)の化合物をドーピング材料として用い、他は実施例2-1と同じ条件で素子を作製した。得られた素子を室温、窒素ガス雰囲気下で駆動させたところ、11 mA/cm²の電流密度で駆動したところ450 cd/m²の発光輝度を得られた。発光色は赤色であった。また、110 mA/cm²で駆動した時の素子の輝度の半減寿命は約50時間であった。

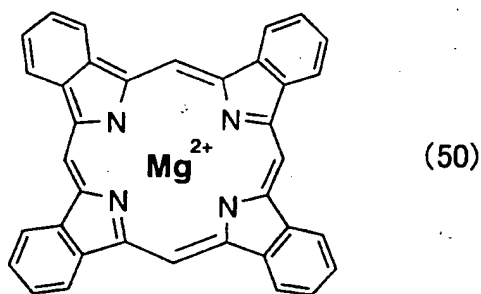
(比較例1)

第1図と同様の構成で、ガラス基板10の上に第1電極12としてITO電極を形成し、このITO上に有機化合物層14(正孔輸送層、電子輸送層兼用の発光層)を形成した。正孔輸送層としてはTPTEを真空蒸着により厚さ600 Å形成した。この上に電子輸送層兼用の発光層として化学式(3)に示すAlq₃

を600 Å蒸着した。最後に第2電極16としてLiF/Al電極を蒸着し、有機EL素子を作製した。この素子を室温、窒素ガス雰囲気下で駆動させたところ、 11 mA/cm^2 の電流密度で駆動したとき 250 cd/m^2 の発光輝度が得られた。発光色は緑色であった。 110 mA/cm^2 での駆動時の素子の輝度の半減寿命は約50時間であった。

(比較例2)

上記実施例2-1においてドーピング材料として用いた化学式(20)の化合物の代わりに公知の下記化学式(50)



に示すポルフィリン誘導体を用い、他は実施例2-1と同じ条件で有機EL素子を作製した。この素子を室温、窒素ガス雰囲気下で駆動させたところ、 11 mA/cm^2 で駆動したとき 100 cd/m^2 の発光輝度が得られた。発光色は赤色であった。 110 mA/cm^2 での駆動時の素子の輝度の半減寿命は約10時間にすぎなかった。

以上実施例2-1～2-3と、比較例1及び2とを対比すると、本発明に係るキノリン誘導体を発光層のドーピング材料として用いることで、まず、緑色より長波長の黄色～赤色系の発光が得られることがわかる。また、発光輝度も本発明の実施例2-1～2-3の素子では、比較例1及び2に対して非常に高い値が得られていることがわかる。更に、輝度半減寿命については、安定性が高いとして現在評価されている比較例1(A1q3)と同程の特性が得られている。

(実施例3-1)

上記実施例1-4にて作製した化学式(36)に示す化合物をドーピング材料

として用い、有機電界発光素子を以下の工程により作製した。素子構成は第2図と同じである。透明基板であるガラス基板10の上に第1電極12としてITO電極を形成し、ITO上に有機化合物層14として、正孔輸送層22、発光層24、電子輸送層26をこの順に形成した。正孔輸送層22は、TPTEを真空蒸着により厚さ500Å形成し、さらに、ホスト材料としてのTPTEに対し化学式(36)に示す実施例1-4の化合物を1.0重量%ドーピングした層を100Å蒸着し、TPTE単独層とドーピング層の2層構造の正孔輸送層22を形成した。この上に、DPVBiを200Å蒸着して発光層24を形成した。さらにAlq₃を400Å蒸着して電子輸送層26を形成した。最後に第2電極16としてLiF/Al電極を連続して蒸着し、有機EL素子を作製した。

得られた有機EL素子を室温、窒素ガス雰囲気下で駆動させたところ、11mA/cm²の電流密度で駆動したとき800cd/m²の発光輝度を得られた。発光色は白色であった。また、110mA/cm²での駆動時の輝度半減寿命は、約50時間であった。

(実施例3-2)

次に、上記実施例3-1において正孔輸送層にドーピングした化学式(36)の化合物に代えて、上記実施例1-5で作製した化学式(38)の化合物をドーピング材料として用い、他は実施例3-1と同じ条件で有機EL素子を作製した。得られた有機EL素子を室温、窒素ガス雰囲気下で駆動させたところ、11mA/cm²の電流密度で駆動したとき800cd/m²の発光輝度を得られた。発光色は白色であった。また、110mA/cm²での駆動時の輝度半減寿命は、約50時間であった。

(実施例3-3)

次に、上記実施例3-1において正孔輸送層にドーピングした化学式(36)の化合物に代えて、上記実施例1-7で作製した化学式(39)の化合物をドーピング材料として用い、他は実施例3-1と同じ条件で有機EL素子を作製した。得られた有機EL素子を室温、窒素ガス雰囲気下で駆動させたところ、11mA

cm^2 の電流密度で駆動したとき 900 cd/m^2 の発光輝度が得られた。発光色は白色であった。また、 110 mA/cm^2 での駆動時の輝度半減寿命は、約 100 時間であった。

（白色発光の評価）

上記実施例 3-1 で作製した素子からの白色発光の評価結果を以下に示す。実施例 3-1 に示したように化学式 (36) を TPTE を主成分とする正孔輸送層にドーピングし、発光層に DPVB i を用いた白色発光素子において、色度座標の測定結果は、 $X = 0.33$ 、 $Y = 0.33$ であり、白色領域のほぼ中心を示した。

これに対し、DPVB i 単独の発光色の色度座標は、 $X = 0.16$ 、 $Y = 0.21$ であった。また、上記化学式 (36) に示す化合物自体の発光色の色度座標は $X = 0.51$ 、 $Y = 0.46$ だった。以上のことから、これらの種類の発光色を組み合わせ得た白色発光素子の発光色の色度座標は、単独で発光させたときの 2 つの材料のそれぞれの色度座標を直線で結んだ線上にあることがわかった。さらに、実施例 3-1 のように 2 つの材料を組み合わせ得た白色発光は、化学式 (36) に示すキノリン誘導体化合物のドーピング濃度、ドーピングした正孔輸送層及び青色発光層の厚さによって変化することがわかった。

従って、本発明の実施形態に係る白色発光素子は、これらドーピング濃度や膜厚、正孔輸送材料などの条件を調整することによってその「白」の色度座標を所望の値に調整することができる。

また、色度座標値を変化させる要因として、さらに正孔輸送材料も影響する。実施例 3-1 で用いた正孔輸送材料 TPTE に化学式 (36) で示すキノリン誘導体化合物をドーピングした場合の色度座標は、上記化学式 (36) の化合物単独の色度座標 $X = 0.51$ 、 $Y = 0.46$ である。これに対し、正孔輸送層として α -NPD を用い、これに化学式 (36) の化合物をドーピングした場合には、 $X = 0.59$ 、 $Y = 0.40$ となり、赤色が強くなる傾向があった。このように、用いる正孔輸送層の主成分である材料の成分によっても発光色が変化する。なお、正孔輸送層の主成分として α -NPD を用いた場合の素子構造は、この材料を除き上述の実施例 3-1 と同一である。

(発明の効果)

本発明によれば、一般式(1)の置換基 $R_1 \sim R_7$ の少なくとも2つが式(2)の置換基で置換された新規なキノリン誘導体化合物を得ることができる。

また、このキノリン誘導体は、共役系が長くつながった分子構造を有しているため、高輝度でかつ黄色～赤色の発光が可能である。また化学的にも安定性が高い。従って、この新規な材料を例えば有機EL素子の発光機能材料(発光層材料又は発光層へのドーピング材料)として用いれば高輝度、高発光効率であり、かつ長寿命の有機EL素子を実現することができる。

本発明のキノリン誘導体は、単独でも黄色～赤色の発光性を示すだけでなく、正孔輸送層にドーピングした場合にも正孔輸送層中で同等の波長領域の光を発生する。従って、有機EL素子の正孔輸送層にドーピングして用いることにより、発光層からの光と正孔輸送層からの光を合成した色の光を発することができる。例えば、発光層に青色発光材料を用い、正孔輸送層のドーピング材料として本発明のキノリン誘導体化合物を用いることにより、青色発光層からの青色光と、正孔輸送層からの橙色～赤色光の合成によって、白色発光性の有機EL素子を得ることができる。また、この場合、正孔輸送層にドーピングするだけで発光層からの光との合成色を得ることができ、合成色を得るために、発光層を特別に増やす必要がない。

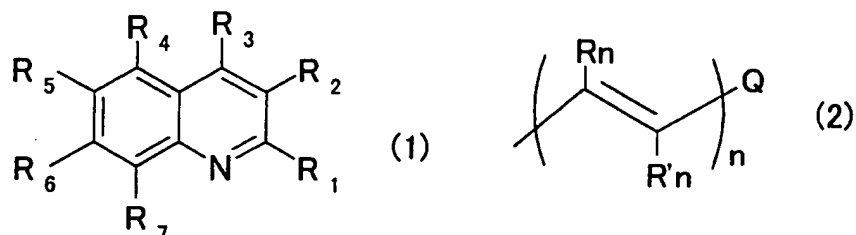
更に、式(1)の置換基 $R_1 \sim R_7$ のうち式(2)の置換基以外の置換基として電子吸引性の置換基を導入する等、本発明の化合物の置換基に所望の特性基を導入することで、化合物の発光効率、安定性等を更に向上させることが可能である。

[産業上の利用可能性]

この発明に係る有機化合物は発光材料として、例えば有機電界発光素子の発光材料やその他電子デバイス材料等として適している。

請求の範囲

1. 下記一般式(1)で示されるキノリン誘導体化合物であって、
該式(1)中の置換基 $R_1 \sim R_7$ の内少なくとも2以上が、下記式(2)



で表される構造を備えることを特徴とする有機化合物。

2. 請求の範囲第1項に記載の有機化合物において、
前記一般式(1)中の置換基 $R_1 \sim R_7$ のうち、前記式(2)で示される置換基以外の置換基の少なくとも一つは、電子吸引性の置換基であることを特徴とする有機化合物。

3. 請求の範囲第1項又は第2項に記載の有機化合物において、
前記式(2)のQは、炭素又はヘテロ原子を環の骨格内に有する芳香族基であり、
該芳香族基Qの置換基 R_o は、その少なくとも一つが電子供与性の置換基であることを特徴とする有機化合物。

4. 請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載の有機化合物において、
前記化学式(2)中の二重結合の数 n は、2以上であることを特徴とする有機化合物。

5. 請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載の有機化合物において、
前記化学式(2)中の二重結合の数 n は、5以下であることを特徴とする有機化合物。

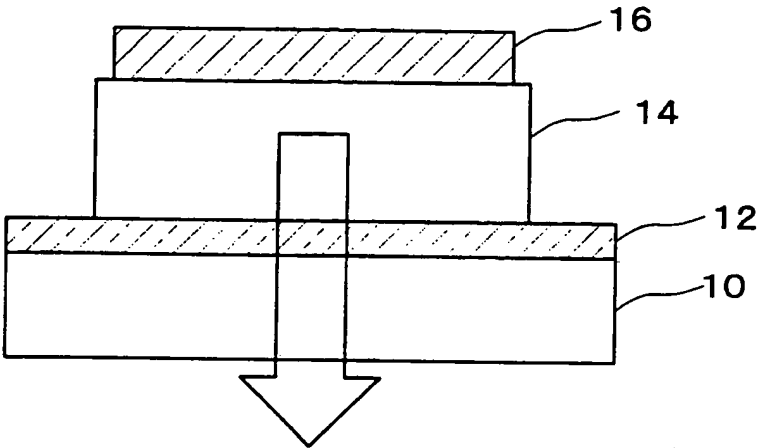
6. 請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載の有機化合物において、
前記化学式(2)中の二重結合の数 n は、1～3のいずれかであることを特徴とする有機化合物。
7. 請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載の有機化合物において、
前記化学式(1)中の置換基 R_3 は、電子吸引性の置換基であり、前記化学式(2)中の置換基 Q は、電子供与性の置換基であることを特徴とする有機化合物。
8. 請求の範囲第1項～第7項のいずれかに記載の有機化合物において、
前記化学式(1)中の置換基 R_3 は、シアノ基であり、前記化学式(2)中の置換基 Q は、 p -アミノフェニル基であることを特徴とする有機化合物。
9. 請求の範囲第1項～第8項のいずれかに記載の有機化合物において、
前記化学式(2)中の置換基 R_n と R'_n とは、環化していることを特徴とする有機化合物。
10. 2つの電極間に、発光層を含む有機化合物層が形成された有機電界発光素子において、
前記有機化合物層が、上記請求の範囲第1項～第8項のいずれかに記載の有機化合物を含むことを特徴とする有機電界発光素子。
11. 請求の範囲第10項に記載の有機電界発光素子において、
前記有機化合物層は、正孔輸送層と発光層を含み、前記正孔輸送層中に、上記請求の範囲第1項～第8項のいずれかに記載の有機化合物がドーピングされていることを特徴とする有機電界発光素子。

12. 2つの電極間に、発光層を含む有機化合物層が形成された有機電界発光素子において、

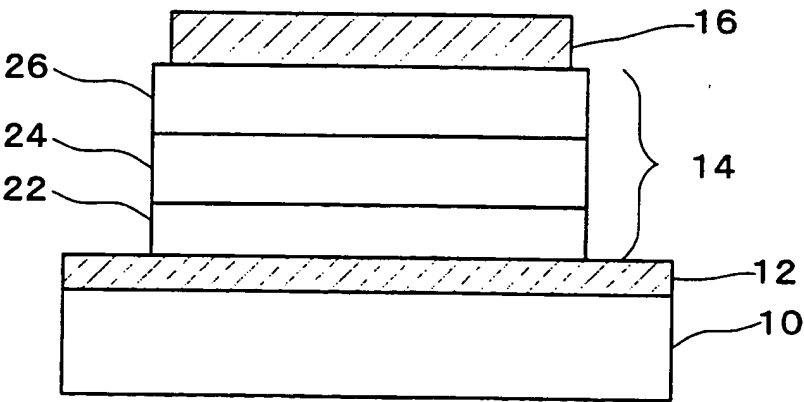
前記有機化合物層は、青色発光層と、上記請求の範囲第1項～第8項のいずれかに記載の有機化合物が層中にドーピングされた正孔輸送層と、を有し、

白色に発光することを特徴とする有機電界発光素子。

第1図



第2図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/08790

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07D215/04, C07D401/14, C07D401, 06, C07D455/04,
C09K11/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07D215/04, C07D401/14, C07D401, 06, C07D455/04,
C09K11/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
REGISTRY (STN), CA (STN), CAOLD (STN), CAPLUS (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 04-103571, A (Toshiba Corporation), 06 April, 1992 (06.04.92) (Family: none)	1-12
X	EP, 763965, A1 (Lucent Technologies Inc.), 19 March, 1997 (19.03.97) & JP, 09-188876, A & US, 5904994, A	1-12
X	JP, 07-150137, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 13 June, 1995 (13.06.95) (Family: none)	1-12
X	JP, 09-328472, A (Sumitomo Chemical Company, Limited), 22 December, 1997 (22.12.97) (Family: none)	1-12
X	US, 5077142, A (Ricoh Company, Ltd.), 31 December, 1991 (31.12.91) (Family: none)	1-12
X	US, 5948782, A (Takeda Chemical), 07 September, 1999 (07.09.99), example 87 & JP, 06-306052, A & EP, 567107, A1 & AU, 9336991, A & US, 5948782, A & CN, 1079222, A	1-3, 5, 6, 9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not
considered to be of particular relevance"E" earlier document but published on or after the international filing
date"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
cited to establish the publication date of another citation or other
special reason (as specified)"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
means"P" document published prior to the international filing date but later
than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or
priority date and not in conflict with the application but cited to
understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered novel or cannot be considered to involve an inventive
step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered to involve an inventive step when the document is
combined with one or more other such documents, such
combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent familyDate of the actual completion of the international search
22 February, 2001 (22.02.01)Date of mailing of the international search report
06 March, 2001 (06.03.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/08790

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO, 97/23200, A1 (Kowa Company, Ltd.), 03 July, 1997 (03.07.97) & JP, 11-503763, A & EP, 814782, A1 & CA, 2213608, A & CN, 1189098, A & NO, 9703814, A & AU, 9711715, A	1,5,6,9
X	BARLUENGA, Jose et al., "Lewis acid-catalyzed cyclization of 3-amino-2-alkenimines. Synthesis of quinolines", Synthesis, (1987), No.1, pp.82-84	1,5,6,9

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO0/08790

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07D215/04, C07D401/14, C07D401, 06, C07D455/04,
C09K11/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07D215/04, C07D401/14, C07D401, 06, C07D455/04,
C09K11/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

REGISTRY (STN), CA (STN), CAOLD (STN), CAPLUS (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 04-103571, A (株式会社東芝) 6. 4月. 1992 (06. 04. 92) (ファミリーなし)	1-12
X	EP, 763965, A1 (Lucent Technologies Inc.) 19. 3月. 1997 (19. 03. 97) &JP, 09-188876, A &US, 5904994, A	1-12
X	JP, 07-150137, A (出光興産株式会社) 13. 6月. 1995 (13. 06. 95) (ファミリーなし)	1-12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22. 02. 01

国際調査報告の発送日

06. 03. 01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

榎本 佳子

印

4 P 9638

電話番号 03-3581-1101 内線 3492

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 09-328472, A (住友化学工業株式会社) 22. 12月. 1997 (22. 12. 97) (ファミリーなし)	1-12
X	US, 5077142, A (Ricoh Company, Ltd.) 31. 12月. 1991 (31. 12. 91) (ファミリーなし)	1-12
X	US, 5948782, A (Takeda Chemical) 7. 9月. 1999 (07. 09. 99) 実施例 8 7 参照 &JP, 06-306052, A &EP, 567107, A1 &AU, 9336991, A &US, 5948782, A &CN, 1079222, A	1-3, 5, 6, 9
X	WO, 97/23200, A1 (Kowa Company, Ltd.) 3. 7月. 1997 (03. 07. 97) &JP, 11-503763, A &EP, 814782, A1 &CA, 2213608, A &CN, 1189098, A &NO, 9703814, A &AU, 9711715, A	1, 5, 6, 9
X	BARLUENGA, Jose et al., "Lewis acid-catalyzed cyclization of 3 -amino-2-alkenimines. Synthesis of quinolines", Synthesis, (1987), No. 1, p. 82-84	1, 5, 6, 9